

553,196

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年10 月28 日 (28.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/092072 A1

- (51) 国際特許分類: C01G 23/053, (74) 代理人: 榎本 雅之, 外(ENOMOTO, Masayuki et al.);
B82B 1/00, G01N 27/12, G01J 1/02 千5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/005081 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
(22) 国際出願日: 2004 年4 月8 日 (08.04.2004) BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
(25) 国際出願の言語: 日本語 ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,
(26) 国際公開の言語: 日本語 NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (30) 優先権データ: 特願2003-109968 2003 年4 月15 日 (15.04.2003) JP (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が
可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG,
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学 KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY,
工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
LIMITED) [JP/JP]; 千5418550 大阪府大阪市中央区北 NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
浜四丁目5番33号 Osaka (JP). CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (72) 発明者; および 添付公開書類:
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 長谷川 彰 ー 国際調査報告書
(HASEGAWA, Akira) [JP/JP]; 千3050821 茨城県つ 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
くば市春日2-40-1 Ibaraki (JP). 平尾 一之 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
(HIRAO, Kazuyuki) [JP/JP]; 千6068204 京都府京都市 のガイドンスノート」を参照。
左京区田中下柳町8-94 Kyoto (JP).

WO 2004/092072 A1

(54) Title: TITANIA NANOTUBE AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: チタニアナノチューブおよびその製造方法

(57) Abstract: A titania nanotube suitably used for optical sensors and gas sensors, and a method for producing such a titania nanotube are disclosed. The titania nanotube has a length of not less than 1 μ m, and preferably has a diameter of not more than 0.1 μ m and an aspect ratio of not less than 100.

(57) 要約: 光センサーおよびガスセンサーに好適に使用されるチタニアナノチューブおよびその製造方法。チタニアナノチューブは、長さが1 μ m以上であり、好ましくは直径が0.1 μ m以下であり、アスペクト比が100以上である。

明 細 書

チタニアナノチューブおよびその製造方法

5

技術分野

本発明は、チタニアナノチューブおよびその製造方法に関する。

背景技術

10 カーボンナノチューブが発見されて以来、種々の物質について、ナノチューブの製造可能性が検討されてきた。その結果、チタニア (TiO_2) からなるナノチューブの生成が確認されている。チタニアは光触媒活性を有する物質の1つであり、ナノチューブ形状のチタニアは、粉末のものに比較して、より高い光触媒活性を有することから、種々の応用が期待されている。

15 このようなチタニアナノチューブとして、例えば、直径5～80 nm、長さ50～150 nmのものが知られている（特開平10-152323号公報）。

しかし、公報記載のチタニアナノチューブは、光センサーおよびガスセンサーとして使用するには、満足できるものではなかった。

20 このような状況下、本発明者らは、光センサーおよびガスセンサーとして好適なチタニアナノチューブを開発するため、鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。さらに、本発明者らは、チタニアナノチューブの製造方法についても鋭意検討し、本発明を完成させるに至った。

すなわち本発明は、長さが1 μm 以上であるチタニアナノチューブを提供する
25 。

また本発明は、長さが1 μm 以上であるチタニアナノチューブと電極を有し、チタニアナノチューブと電極が接続されているセンサーを提供する。

さらに本発明は、チタニア粉末を水酸化ナトリウム水溶液中、60℃以上の温度で分散させる工程を含むチタニアナノチューブの製造方法を提供する。

本発明により提供されるチタニアナノチューブは、光センサー、ガスセンサーの他、金属材料および樹脂材料の強化材としても用いられる。また、このチタニアナノチューブを用いる、本発明のセンサーは、機械工業や化学工業の製造装置
5 の状況を監視するために使用できる。さらに、本発明の製造方法によれば、このようなチタニアナノチューブが容易に得られる。

発明の実施形態の説明

本発明のチタニアナノチューブは、長さが $1\ \mu\text{m}$ 以上である。チタニアナノチューブは、取扱いや加工の観点より、長さが好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $100\ \mu\text{m}$ 以上である。一方、長さの上限は特に限定されないが、通常
10 50mm 以下、好ましくは 10mm 以下である。

本発明のチタニアナノチューブは、断面が通常円形であり、その直径が好ましくは $0.1\ \mu\text{m}$ 以下である。直径の下限は特に限定されないが、通常 5nm 以上、好ましくは 8nm 以上である。直径が小さいチタニアナノチューブは、センサーとして用いる場合、その検出感度が高くなるので好ましく、金属材料や樹脂材料の強化材として用いる場合、母材を強化する効果が高くなるので好ましい。センサーの感度が高くなる理由は、定かではないが、直径が小さいことによりチタニアナノチューブの比表面積が大きくなり、チタニアナノチューブの表面または
15 内面の状態が変化したことが影響していると推察される。強化効果が高くなる理由についても定かではないが、チタニアナノチューブ同士が絡まりやすくなったことが影響していると推察される。

また、本発明のチタニアナノチューブは、アスペクト比 100 以上であることが好ましい。一方、アスペクト比の上限は、特に限定されないが、通常約 10^8
25 、好ましくは約 10000 である。アスペクト比は、チタニアナノチューブの長軸方向の長さ L と最大幅 D （横断面が円形であれば直径）の比 L/D である。

本発明のチタニアナノチューブは、センサーや強化材の他、光触媒、紫外線吸収・遮蔽剤、日焼け止め剤、光電池用材料、導電性フィラー、骨充填材等としても用いられる。

本発明のセンサーは、長さが $1\mu\text{m}$ 以上であるチタニアナノチューブと電極（この電極は、その一方が外部の制御装置と接続され、チタニアナノチューブの電気的変化を伝達する役割をする。）を有し、チタニアナノチューブと電極が接続されている。センサーの具体例としては、紫外線センサー、赤外線センサー、可視光センサーのような光センサー、およびガスセンサーが挙げられる。光センサーでは、光照射量によりチタニアナノチューブの電気的性質（導電性）が変化するので、その変化を測定することにより光照射量を求める。また、ガスセンサーでは、チタニアナノチューブのチューブ内に特定の気体の分子が吸着することによりチタニアナノチューブの電気的特性（導電性）が変化するので、その変化を測定することによりガス濃度などを求める。

チタニアナノチューブに接続される電極には、例えば、金、白金または銀の線材を使用すればよい。

本発明のチタニアナノチューブの製造方法は、チタニア粉末を水酸化ナトリウム水溶液中で分散させる工程を含む。

製造に用いるチタニア粉末としては、例えば、ルチル型、アナターゼ型の酸化チタン（ TiO_2 ）が挙げられる。チタニア粉末は、平均粒径が好ましくは約 50nm 以下、より好ましくは約 20nm 以下、さらに好ましくは約 10nm 以下である。一方、平均粒径の下限は特に限定されないが、通常約 3nm 以上、好ましくは約 6nm 以上である。このときの平均粒径はBET比表面積で表され、チタニア粉末の真密度（ g/cm^3 ）とそのBET比表面積（ m^2/g ）から、下式により算出すればよい。

$$6 / [\text{BET比表面積} \times \text{真密度}]$$

水酸化ナトリウム水溶液は、水酸化ナトリウム濃度が通常約 1M （モル／リットル）以上、好ましくは約 3M 以上、より好ましくは約 7M 以上であり、また通常約 15M 以下、好ましくは約 13M 以下、より好ましくは約 12M 以下のものである。

水酸化ナトリウム水溶液とチタニア粉末の量比は、水酸化ナトリウム水溶液 100 重量部に対して、チタニア粉末が通常約 0.01 重量部以上であり、また通常約 0.1 重量部以下であり、好ましくは約 0.04 重量部以下である。

分散は、60℃以上の温度で行なわれる。分散するときの水酸化ナトリウム水溶液の温度は、好ましくは約 90℃以上、より好ましくは約 100℃以上であり、また好ましくは約 120℃以下である。分散時間は、通常、約 1 時間以上、約 50 時間以下である。分散は、常圧（約 0.08 MPa 以上、約 0.12 MPa 以下）または減圧（約 0.08 MPa 未満）下で行えばよい。

分散は、通常、攪拌または超音波照射、好ましくは攪拌により行えばよい。分散は、具体的には、攪拌機付き容器に、チタニア粉末と水酸化ナトリウム水溶液を入れ、容器内の混合物を攪拌する方法、チタニア粉末と水酸化ナトリウム水溶液を混合し、この混合物に超音波を照射する方法、または、これらを組み合わせた方法により行えばよい。

分散は、大気に対して開放された容器、密閉容器いずれで行ってもよい。水酸化ナトリウム水溶液の水蒸気分圧が高い条件で分散を行う場合、開放容器を用い還流により蒸発水を戻す操作を行うこと、または耐圧の密閉容器を用いることが好ましい。

分散により得られたチタニアは、通常、室温まで冷却された後、水酸化ナトリウム水溶液から分離される。分離は、濾過、デカンテーション等により行えばよい。分離されたチタニアは、洗浄することが好ましい。洗浄は、例えば、チタニアを塩酸、硝酸のような無機酸と混合してチタニアに残る水酸化ナトリウムを中和した後、このスラリーを固液分離（濾過、デカンテーション等）し、得られた固体を水にリパルプすることにより行えばよい。

洗浄された固体は、十分に乾燥した後、さらに大気中で加熱してもよい。これらの操作により、チタニアナノチューブの結晶性を高くすることができる。

実施例

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

実施例 1

10M水酸化ナトリウム水溶液100重量部と、チタニア粉末（テイカ製、ルチル型、平均粒径10nm）0.0187重量部を、PTFE製容器に入れた。

容器内の混合物を、マグネチックスターラーにより攪拌しながら、110℃まで

5 加熱し、110℃で20時間保持した。

保持後、容器内の混合物を遠心沈降管に入れ、遠心沈降により固体を沈降させた後、上澄み液を取り除いた。遠心沈降管に、蒸留水を入れて混合した後、遠心沈降により固体を沈降させる方法により、固体を洗浄した。

得られた固体と0.1N硝酸を混合し、遠心沈降により固体を沈降させ、上澄み液を取り除いた後、この固体と蒸留水を混合し、次いで固体を沈降させ、上澄み液を取り除く操作を、上澄み液のpHが7となるまで繰り返して、チタニアナノチューブを得た。

このチタニアナノチューブは、SEM（日立製作所製、S-510型）およびTEM（日立製作所製、H-9000型）による観察の結果、長さが120μm、直径50nm、アスペクト比2400であった。

実施例 2

実施例1において、原料チタニア粉末として、チタニア粉末（石原産業製、アナターゼ型、平均粒径6nm）を用いた以外、同じ操作を行った。得られたチタニナノチューブは、長さが120μm、直径50nm、アスペクト比2400であった。

比較例 1

実施例1において、水酸化ナトリウムに代えて水酸化カリウムを用いた以外、同じ操作を行った。得られた固体は粒子状であり、チタニアナノチューブは生成しなかった。

請 求 の 範 囲

1. 長さが1 μm 以上であるチタニアナノチューブ。
2. 直径が0.1 μm 以下である請求項1記載のチタニアナノチューブ。
3. アスペクト比が100以上である請求項1または2に記載のチタニアナノチューブ。
4. 請求項1～3いずれかに記載のチタニアナノチューブと電極を有し、チタニアナノチューブと電極が接続されているセンサー。
5. チタニア粉末を、水酸化ナトリウム水溶液中、60℃以上の温度で分散させる工程を含むチタニアナノチューブの製造方法。
6. チタニア粉末は、平均粒径が50 nm以下である請求項5記載の方法。
7. チタニア粉末の量は、水酸化ナトリウム水溶液100重量部に対して0.01重量部以上、0.1重量部以下である請求項5または6記載の方法。
8. 水酸化ナトリウム水溶液は、水酸化ナトリウムの濃度が1M以上、15M以下である請求項5～7いずれかに記載の方法。
9. 水酸化ナトリウム水溶液は、水酸化ナトリウムの濃度が3M以上、13M以下である請求項8記載の方法。
10. 水酸化ナトリウム水溶液は、水酸化ナトリウムの濃度が7M以上、12M以下である請求項9記載の方法。
11. 分散は、90℃以上、120℃以下で行われる請求項5～10いずれかに記載の方法。
12. 分散は、攪拌または超音波照射により行われる請求項5～11いずれか記載の方法。
13. 分散は、攪拌により行なわれる請求項12記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005081

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C01G23/053, B82B1/00, G01N27/12, G01J1/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C01G1/00-57/00, C30B29/62, B82B1/00, G01N27/12, G01J1/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 01-28692 A (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.), 17 November, 1989 (17.11.89), Claims; description, page 3, upper left column, line 8 to page 4, lower left column, line 2 & EP 341703 A	1-3, 5, 12-13 4, 6-11
X A	JP 07-242422 A (Titan Kogyo Kabushiki Kaisha), 19 September, 1995 (19.09.95), Claims; description; Par. Nos. [0002] to [0031] (Family: none)	1-3 4-13
X A	JP 47-2430 B (Farbenfabriken Bayer AG.), 22 January, 1971 (22.01.71), Description, page 1, left column, line 33 to page 3, left column, line 11 (Family: none)	1-3 4-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 July, 2004 (06.07.04)Date of mailing of the international search report
20 July, 2004 (20.07.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005081

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 07-2598 A (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.), 06 January, 1995 (06.01.95), (Family: none)	1-13
A	JP 2000-203998 A (Canon Inc.), 25 July, 2000 (25.07.00), (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 C01G23/053, B82B1/00, G01N27/12, G01J1/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 C01G1/00-57/00, C30B29/62, B82B1/00, G01N27/12, G01J1/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 01-28692 A (石原産業株式会社) 1989. 11. 17 請求の範囲、明細書第3頁左上欄第8行～ 第4頁左下欄第2行 & EP 341703 A	1-3, 5, 12-13 4, 6-11
X A	JP 07-242422 A (チタン工業株式会社) 1995. 09. 19 請求の範囲、明細書【0002】欄～ 【0031】欄 (ファミリーなし)	1-3 4-13
X A	JP 47-2430 B (ファルベンファブリケン・バイエル ・アクチエンゲゼルシャフト) 1971. 01. 22 明細書第1	1-3 4-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 07. 2004

国際調査報告の発送日

20. 7. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

廣野 知子

4G

9266

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	頁左欄第33行～第3頁左欄第11行 (ファミリーなし)	
A	JP 07-2598 A (石原産業株式会社) 1995. 01. 06 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2000-203998 A (キャノン株式会社) 2000. 07. 25 (ファミリーなし)	1-13